

ポリアセタール表面への金属の真空蒸着

谷 本 雅

岡山理科大学工学部機械工学科

(昭和61年9月30日 受理)

1. 序論

近年は、機械・電子部品の軽量化の要求が強まってき、金属材料に代わりプラスチックの利用が増加してきた。例えば自動車部品等では金属部品にかえてプラスチックをメタライジングして使用すると部品重量は約半分になるといわれている。¹⁾プラスチックは隔点が低く金属成形が容易に出来、複雑な形状の製品を短時間のサイクルで連続的に作ることが出来、また製品価格も低廉である。私達の身の周りを見渡してみても数多くのプラスチック製品を手にすることができる。例えば冷蔵庫の取手、車のサイドドアハンドルである。これらはいずれもメタライジングされたプラスチックである。プラスチックのうちエンジニアリングプラスチック（略称エンプラ）の世界的需要は年平均成長率7%（1985年から1991年）の割合で増加するものと予測されている。また日本では年平均成長率（1983—1988年）は11%ともいわれている^{2,3)}。エンプラの需要の増加と共にエンプラのメタライジングの必要性も高まっている。メタライジング技術に関する報告は数多くある⁴⁻¹⁴⁾。エンプラのうち強度、剛性、耐摩耗性、電気的特性に優れているポリアセタールのメタライジングに関しては数少ない^{5,13,14)}したがって今回はポリアセタールに真空蒸着法によってメタライジングを試み、射出成型金型キャビティ内表面の荒さの影響について考察した結果について報告する。

2. 実験方法

2-1. 試料形状および洗浄法

射出成型されたポリアセタールの歯車（直経50 mm）及び円管（外経6 mm、内経3 mm、長さ15 mm）の二種類である。これらの試料はこの実験用に製作されたものではなく製品として使用されているものをそれぞれD社、S社から提供されたのである。

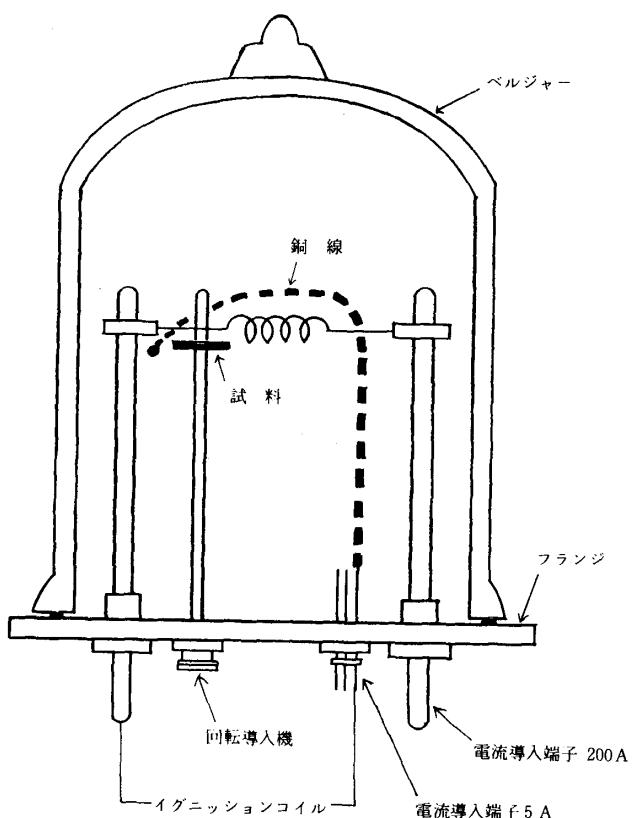
歯車は室温のエチールアルコール中で2～4日間洗浄した。円管の方は市販のソックスレー抽出器（内経28 mm）を使用し15時間程度洗浄した。蒸着膜厚測定用にスライドグラ

スを使用し、その洗浄はソックスレー抽出器中で10時間程度であった。

2—2. 蒸着装置

直結型ロータリーポンプ（排気速度200 L/min），液体窒素トラップ付油拡散ポンプ（排気速度240 L/sec）を使用した。これらを組み込んだ真空引きセットに、図1に示す

図1. 真空槽の概略図



様な真空槽部分を製作して取り付けて使用した。電流導入端子（容量200 A用）2個，熱電対用電流端子（5 A用）1個およびベローズ式ミニ回転導入機1個（いずれも市販品）を附属したフランジ（軟鋼製Crメッキ）の直径は450 mmである。ベルジャーはガラス製で内径350 mm 高さ400 mm（約40リットル）である。槽内各部品は純銅を使い製作した。また槽内の電気的絶縁の必要部品にはテフロンを使用した。蒸発源はタンゲステン線（1.2 mm 直径）をループ状又はバスケット状に巻き、この中に金属をいれ電流加熱した。電流は最大負荷15ボルト100アンペアまでの可変直流電源を製作した。真空度の測定には電離真空計を使用し、真空測定子はフランジとメインバルブとの間の部分に取り付けて測定した。

2—3. 蒸着方法

上述の方法で洗浄された歯車はタンゲステンフィラメントから16 cm の場所に水平に置き、1回の蒸着で膜厚が約500 Å となるようにした。同じ面に4回蒸着して膜厚が2000 Å の金属膜を付着させた。金属の種類は Ni, Al, Cu, Cr である。

蒸着中の真空中度は 10^{-5} mmHg 程度であった。

TiN 膜の付着も行った。通常はイオンプレーティング法^{1,15)}で TiN 膜を製作するのであるが、今回の実験では上述の真空装置を使用した。 10^{-5} mmHg 程度に真空引きした後、窒素ガスと水素ガス（それぞれ 1×10^{-3} mmHg）を導入して Ti をフィラメントで蒸発させた。蒸着中の窒素ガスのイオン化は簡易的な方法を使った。すなわち、ガイスラー管用のイグニッションコイルから端子を200 Å と 5 Å 用の電流導入端子に接続し真空中槽に導入し、一端を銅線で試料後方にまわした。通電中は槽内全面にグロー放電が観察された。蒸着された TiN 膜は黄金色であった。金属の場合と同様4回繰り返した。パイプ表面への蒸着は歯車とほぼ同様である。この場合はパイプはベルローズ式回転導入機のシャフトにさし込み毎分80回転で回転させた。蒸着回数は厚膜用試料の場合は40回、薄膜用試料の場合2回である。

試料毎の実験条件および結果を第1表にまとめてある。

表1. ポリアセタール試料の種類と実験条件および蒸着直後の付着状態

試料の種類	試料の洗浄法	蒸着金属等の種類	付着状態
歯車 (D社)	室温のアルコール中に浸漬	Ni, Cu, Al, TiN	良好
		Cr	やや不良
パイプ (S社)	ソックスレー抽出器でアル コール循環蒸発 60度C	Ni	不良

3. 実験結果及び考察

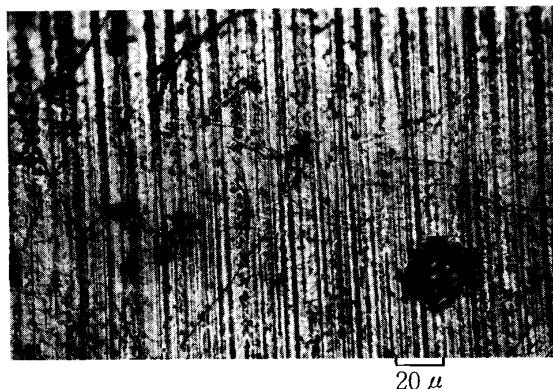
乾式法を使うメタライジングの方法ではプラスチックの表面にアンダーコート（プラスチックと金属の両方に親和性のある材料）した後真空蒸着膜をつけ、その上にトップコート（金属薄膜の保護）するのが普通である。乾式メッキは湿式メッキに比較して膜厚が薄いため膜の強度が弱いので特にこれらのコーティングが必要であるが、⁶⁾ 今回はプラスチック表面に前処理なしで、直接金属膜を付着させた。このようにすると付着性の良し悪しが強調されてくるであろうと思われたからである。

歯車の場合、蒸着前に表面の顕微鏡観察（150～300倍）を行った所、あたかも結晶粒の様に見える大きさ15ミクロン程度の模様が全面に観察された。この模様は結晶粒内と粒界と思われる部分で僅かな濃淡が観察されただけであるのでなめらかであろうと思われる。

この歯車に金属 Ni, Cr, Al, Cu を蒸着した後、ガーゼで強く擦って付着の状態を調べた。Cr 以外の金属の場合強固に付着していた。Cr の場合ガーゼが少し黒くなつたので剥離したものと思われる。この原因としては、蒸着中にクロームの酸化物が多量に形成され、これが Cr 膜中に混入し剥離したものと思われる。また TiN 膜を形成させた場合にもガーゼで強く擦っても膜は強固に付着していた。

パイプの外周に Ni を蒸着させた場合には、厚膜・薄膜試料いずれも蒸着直後にガーゼで軽く擦っただけでも簡単に Ni 膜は剥離してしまった。蒸着直後の円周表面の顕微鏡観察を行った結果（厚膜試料の場合）は写真1の通りである。薄膜試料の場合も同様の

写真1. 蒸着直後のパイプ円周表面の光学顕微鏡写真（厚膜試料）



写真であった。縦方向の規則的な模様は金型製作時につけられた切削傷であろうと思われる。例えばエンドミル等の傷が転写されているものと思われる。斜めに不規則に現れている線は金型の傷ではなく、射出成型された製品にできた傷か、蒸着後に出来た傷であろうと思われる。写真右上の大きい円形の黒い傷や小さな円形の傷は金型の傷と思われる。

パイプ状の試料のように、金型キャビティ面に金型加工時につけられた大きい多数の傷を持つ金型で射出成型された製品は表面の平滑性が悪く、この面に蒸着すると剥離し易いものと思われる。湿式メッキの場合ではあるが、山口⁷⁾は ABS樹脂表面をエッチングすることにより小さな穴を作り、投錨効果によってメッキ層のせん断剥離防止が計られると報告している。同様に、布施¹⁰⁾はポリカーボネート系樹脂のエッチングにより、入口が狭く、中が広い巾着状の穴を作り投錨効果機構を報告している。乾式メッキの場合は、平坦な部分と同様にこれらの穴の中に金属原子を入り込ませて、連続的な膜を作るのは因難である。連続的な膜が形成されなければ、外部からせん断応力が加えられた時、金属膜と

プラスチックとの親和性が弱い場合には、膜は容易に剥離するであろう。金型のキャビティ面の加工をした際に、切削加工のみであると、表面は数十ないしは数百個の原子を単位としたスケールでみるととてもかなり荒いものと思われる。工具刃先の形状及び振動によっても可なりの非平滑が生じる。次に平滑性の悪い表面へ蒸着した場合の機構について考察してみる。

蒸着膜の初期の成長様式として、三つのモデルが提唱されている。¹⁾

- 1) Volmer—Weber の成長様式
- 2) Stranski—Krastanov の成長様式
- 3) Frank—von der Merwe の成長様式

ポリアセタール基盤に金属を蒸着した今回の実験では、いずれの様式に該当しているかは明らかではない。表面の凹凸が著しい場合には、蒸着原子が蒸発源から直接飛来してこない部分（陰）の面積が大きいので、たとえ1) のモデルの島構造の二次元成長を想定しても島同志が陰の部分をはさんで融合するとは思えない。3) の様に主として二次元的な成長の場合にも、陰の部分を埋めつくすほど原子の移動は考えられない。このような理由から蒸着法による金属膜に投錨効果を持たすには、表面がほぼ光学的な平坦さをもち且つ多数の凹部を持ち、またその凹部は連続した膜が形成される程度の大きさ及び深さにする必要がある。

次に今回の実験では蒸着中に基盤表面の温度測定は行っていないが、歯車の場合とパイプの場合の表面温度差について考察してみる。歯車は静止させたまま蒸着している。一方パイプの方は毎分80回転で回転させながら蒸着している。フィラメントからの熱放射および蒸着原子の持つ熱エネルギーの両者により、基盤の温度の上昇が考えられる。ポリアセタールの融点は160～170度C程度である。^{16, 17)} 静止している歯車の場合でも試料表面が溶融しているようにもみえなかつたので、融点近傍にまで温度上昇しているとは思われない。多い目に見積ったとしても100度程度であろうと思われる。一方のパイプの場合過少評価したとしても30度以上であろう。基盤表面で起きている諸反応がアレニウス型反応過程¹⁸⁾であると仮定すると、両者で反応速度に大きな差があるとは考えられない。しかしどポリアセタールの熱変形温度が（変形応力18.6 kgf/cm²の時）100度前後であるから、表面の残留応力の為両者で金属との結合に差異ができたのかもしれないが、この点に関しては明確ではない。

セラミックスのTiN膜は通電性があり、金属と比較すると極めて硬く耐摩耗性¹⁹⁾に優れている。歯車の表面にTiN膜を付着させた所、今回同様に付着させた金属と同じ様にガーゼでの拭き取る検査で見る限り、金属と同じく剥離しなかった。比較的強固

に付着しているものと思われる。

今回の実験では金属あるいはセラミックスの蒸着直後の付着状態のみを観察しているので、経時変化、熱サイクル等による膜の状態は現段階では明らかではない。また試料形状が適切ではないため、定量的な付着力の測定¹⁾は行えなかった。

4. 総括

今回の実験結果を纏めると次のようである。

- 1) 蒸着法によりアセタール表面に直接金属を付着させる場合、その基盤表面はほぼ光学的に平滑なときは膜は強固に付着するように思われる。
- 2) 表面に凹凸がある場合蒸着膜は容易に剥離する。
- 3) 基盤の洗浄法は通常の方法で充分であるように思われる。
- 4) 蒸着金属 Ni, Cu, Al いずれも良く付着する。
- 5) セラミックスの TiN 膜の付着も可能である。
- 6) 射出成型用金型のキャビティ面は可なり注意深く仕上げする必要があるように思われる。

謝 辞

本稿を纏める際に引用はしなかったけれども、第一化成 KK 出版の “IKKA ハンドブック”（非売品）を参考にした。同社社長松本福太郎氏に深謝する。

引 用 文 献

- 1) 日本学術振興会薄膜第131委員会編：薄膜ハンドブック、オーム社、(1983) 879, 865, 49, 327
- 2) ポリマーダイジェスト編集部：ポリマーダイジェスト、38, No. 6 (1986) 2
- 3) 同上：同上、38, No. 7 (1986) 15
- 4) 川岸重光：同上、31, No. 7 (1979) 17
- 5) 田中、鈴木：工業材料、29, No. 12 (1981) 85
- 6) 友野理平：同上、31, No. 3 (1983) 18
- 7) 山口章三郎：同上、31, No. 3 (1983) 23
- 8) 城所 宏：同上、31, No. 3 (1983) 28
- 9) 一瀬晃二：同上、31, No. 3 (1983) 32
- 10) 布施正孝：同上、31, No. 3 (1983) 38
- 11) 田村 勉：同上、31, No. 3 (1983) 44
- 12) 和崎博昭：同上、31, No. 3 (1983) 50
- 13) 前田邦夫：同上、31, No. 3 (1983) 54
- 14) 田中 穆：同上、31, No. 3 (1983) 59
- 15) 友野理平：ポリマーダイジェスト、38, No. 11 (1983) 2

- 16) 牧, 小林編: エンジニアリングプラスチック, 産業図書 昭和58年
- 17) 大石, 高野, 保坂共編: エンジニアリングプラスチック活用マニュアル, オーム社 昭和60年
- 18) 玉虫他 編: 理化学辞典, 第3版, 岩波書店, 1971
- 19) 浜野健也編: ファインセラミックスハンドブック, 朝倉書店, 1984

Metallizing of Polyacetal Surfaces by Vacuum Evaporation Method

Tadashi TANIMOTO

*Department of Mechanical Engineering
Okayama University of Science,
Ridai-cho, Okayama 700, JAPAN*

(Received September 30, 1986)

Wet plating such as chemical plating, electroplating is good technique. But its waste fluid are somewhat troublesome. The other hand it is said that the metallizing by dry plating has less adhesion. Therefore, latter method is employed. The specimen are made from polyacetal (POM) and are molded by injection. POM's surface is directly metallized without pre-coating or pre-etching. Evaporated metals are Ni, Cu, Al and Cr, and ceramics TiN film is also tested.

This investigation revealed adhesion between POM's surface and metal film or ceramic film. Obtained results are as follow. In the case of optically flat surface, they strongly adhered mutually, on the contrary, when the surface was extremely rough, then film peeled off easily. It seems to be indispensable that the cavity surfaces of the dies for injection molding are made carefully.